

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.01.003

马来酸酐和富马酸对聚丁二酸丁二酯的改性研究^{*}

张敏¹,张若琳¹,李成涛¹,景战峰¹,邱建辉²

(1. 陕西科技大学教育部轻工助剂化学与技术重点实验室,西安 710021; 2. 日本秋田县立大学,日本秋田 015-0055)

摘要:在聚丁二酸丁二酯(PBS)分子主链中添加带有不饱和键的马来酸酐(MAH)和富马酸(FA)单体,得到了含有不饱和键的,具有顺、反结构的PBS基共聚物。通过广角X射线衍射、热重分析、差示扫描量热分析和拉力测试等分析手段,研究了不同结构共聚物的性能。结果表明,随着MAH和FA含量的增加,两种改性后的PBS基共聚物的晶粒尺寸减小;玻璃化转变温度都有所降低;共聚物的热稳定性都略有降低,但高于300℃,仍具有良好的热稳定性;共聚物的拉伸强度差异较大,但断裂伸长率明显提高。在PBS主链中形成顺、反结构的两种单体的添加对PBS基共聚物性能的影响没有太大差别。

关键词:聚丁二酸丁二酯;共聚改性;顺反结构;马来酸酐;富马酸

中图分类号:TQ323.4

文献标识码:A

文章编号:1001-3539(2013)01-0013-05

Modification of Poly(butylenes-succinate) by Maleic Anhydride and Fumaric Acid

Zhang Min¹, Zhang Ruolin¹, Li Chengtao¹, Jing Zhanfeng¹, Qiu Jianhui²

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Akita Prefecture University, Akita 015-0055, Japan)

Abstract: Maleic anhydride(MAH) and fumaric acid(FA) were added in poly(butylenes-succinate)(PBS) to obtain PBS-based copolymer with an unsaturated bond and a cis-trans structure. The performance of the copolymer was studied by wide-angle X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry and tensile testing. The results show that with the amount of MAH and FA increasing, the grain size of copolymer decreases; the glass transition temperature reduces. Although the thermal stability is slightly lower, it is still higher than 300℃. So the thermal stability is acceptable. The tensile strength of the copolymer is different, but the elongation at break is significantly improved. There is no much difference between P(BS-co-MAH) and P(BS-co-FA).

Keywords: poly(butylenes-succinate); copolymerization modification; cis-trans structure; maleic anhydride; fumaric acid

高分子材料由于其性能优良已被广泛应用于各个领域,给人们的生活带了极大的方便,但其废弃后引发的生态环境问题也日益突出^[1-3]。因此,对各种新型可生物降解材料的研究与开发已经受到国内外的广泛关注。脂肪族聚酯是一种环境友好高分子材料,其分子主链柔顺且含有易水解的酯键,很容易在微生物的作用下发生降解,已成为世界各国研究的热点之一^[4-5]。聚丁二酸丁二酯(PBS)由于具有较高的熔点和力学性能,是生物降解塑料中的佼佼者,降解产物无毒无害,用途广泛,相关产品已经商品化^[6]。但PBS的结晶度高达40%~60%,韧性差,成型加工性能也很难满足各种用途的要求,在实际推广应用中受到限制,因此通过共聚对其进行有效的改进可望拓宽其应用范围^[7]。

笔者将具有顺式结构的不饱和二元酸酐和反

式结构的不饱和二元酸引入PBS主链中,改变PBS的骨架结构,制备了两种不同结构的PBS基共聚物,考察了两种不同结构单体对共聚物相对分子质量、热性能和力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

1,4-丁二酸(SA):分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

1,4-丁二醇(BDO):分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

^{*}陕西省教育厅产业化科研项目(2010JC01)、陕西省重大科技创新项目(2009ZKC08-09)

联系人:张敏,教授,博导,主要从事可生物降解高分子材料的合成、降解和机理研究

收稿日期:2012-10-26

马来酸酐(MAH):分析纯,顺式结构,天津市科密欧化学试剂有限公司;

富马酸(FA):分析纯,反式结构,天津市科密欧化学试剂有限公司;

氯仿:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

核磁共振(NMR)仪:德国 Bruker 公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪:P230型,大连依利特分析仪器有限公司;

热重(TG)分析仪:Q600型,美国TA公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q20型,美国TA公司;

广角X射线衍射(WXRD)仪:AD/Max-3c型,日本理学株式会社;

万能拉力试验机:XWWW-20型,承德市金建检测仪器有限公司。

1.3 试样制备

(1)PBS的制备。

将一定量的SA, BDO在 SnCl_2 催化下,放入装有机械搅拌器的三颈烧瓶中,氮气保护,加热至 175°C ,其中SA与BDO物质的量比为 $1/1.05$,真空脱水3h后升温至 230°C ,反应3h得到乳白色固体。所得产物用氯仿纯化, 40°C 下真空干燥^[8-10]。其合成路线如图1所示。

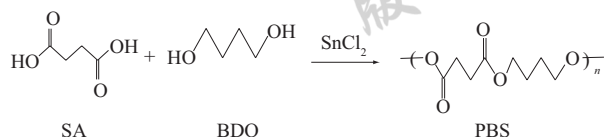


图1 PBS合成路线

(2)改性PBS共聚物的制备。

将一定量的SA, BDO和MAH(FA)在 SnCl_2 催化下,加入装有机械搅拌器的三颈烧瓶中,其中SA和MAH(FA)总物质的量与BDO之比为 $1/1.05$ 。在氮气保护下加热至 175°C ,脱水3h后真空升温至 230°C ,反应3h后冷却得到乳白色固体。所得产物用氯仿纯化后, 40°C 真空干燥24h。其合成路线如图2所示。不同MAH, FA含量共聚物记为 $\text{P}(\text{BS-co-}x\text{MAH})$, $\text{P}(\text{BS-co-}x\text{FA})$, 其中 x 代表MAH(FA)物质的量占SA的百分比。

1.4 性能测试

核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)测试以 CDCl_3 为溶剂;

分子质量采用GPC仪测试,流动相为 CHCl_3 ,

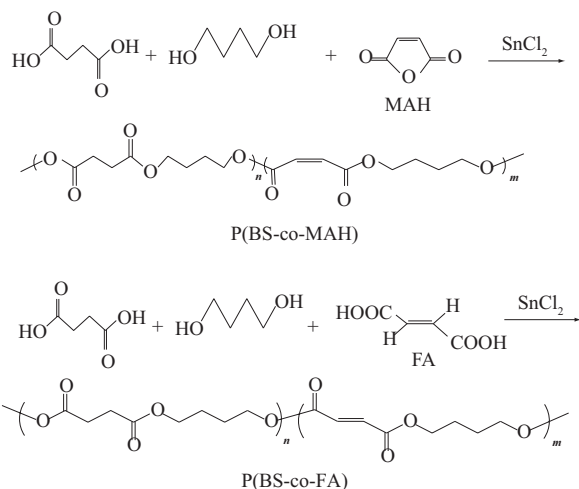


图2 $\text{P}(\text{BS-co-MAH})$ 和 $\text{P}(\text{BS-co-FA})$ 的合成路线

浓度 0.3% ,流出速度 1 mL/min ,温度 40°C ,标准样为窄分子质量分布的聚苯乙烯;

拉伸强度和断裂伸长率按GB/T 1040-2006测试,拉伸速度为 10 mm/min ,在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 恒温;

WXRD分析:管电压为 40 kV ,管电流为 40 mA ,扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$,入射X射线的波长为 0.154 nm ;

TG分析: N_2 气氛,流率为 20 mL/min ,样品质量为 $5 \sim 10\text{ mg}$,Pt坩埚,测试范围为 $30 \sim 600^\circ\text{C}$;

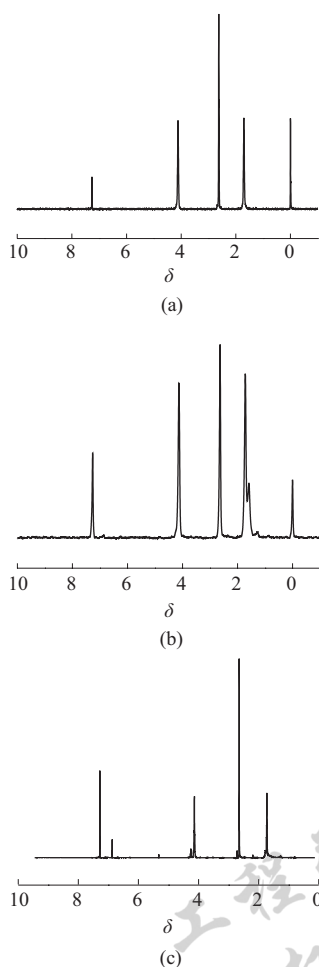
DSC分析:由常温加热到 200°C ,停留 10 min ,然后降温至 -30°C ,再升温至 200°C ,升温速率均为 10°C/min , N_2 流速 40 mL/min 。

2 结果与讨论

2.1 PBS基共聚物的化学结构表征

图3为PBS及PBS基共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。图3a有三组质子峰, $\delta=1.72$ 处为BDO中2,3位的两个亚甲基上的质子峰; $\delta=4.13$ 处为BDO中与氧原子相连的亚甲基上的质子峰; $\delta=2.38$ 处对应于BDO中两个亚甲基上质子的化学位移。与图3a相比,图3b,3c均在 $\delta=6.87$ 左右出现质子峰,此峰为MAH和FA中与不饱和键相连的质子的化学位移。由此可以证明,所得产物即为预期产物。

表1列出PBS及PBS基共聚物的相对分子质量及热性能。由表1可以看出, $\text{P}(\text{BS-co-MAH})$ 的分子质量比纯PBS明显提高,而 $\text{P}(\text{BS-co-FA})$ 的却有所降低,并且随着FA添加量的增大呈下降趋势。这是由于MAH的活性比FA的活性强,MAH与BDO发生开环聚合反应的化学反应速率较快,并且还反应的副产物水进一步发生反应生成二酸,消



a—PBS ; b—P(BS-co-MAH) ; c—P(BS-co-FA)

图3 PBS及PBS基共聚物¹H-NMR谱图表1 PBS及共聚物的相对分子质量、热性能¹⁾

样品	M_n	M_w	M_w/M_n	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_g/^\circ\text{C}$
PBS	6.51×10^4	1.42×10^5	2.17	112.0	-29.0
P(BS-co-1%FA)	6.28×10^4	1.32×10^5	2.11	114.2	-32.1
P(BS-co-3%FA)	5.79×10^4	1.22×10^5	2.11	114.3	-32.0
P(BS-co-5%FA)	4.39×10^4	1.17×10^5	2.63	114.2	-30.4
P(BS-co-1%MAH)	7.82×10^4	2.12×10^5	2.71	113.5	-31.9
P(BS-co-3%MAH)	7.79×10^4	1.99×10^5	2.55	113.3	-32.2
P(BS-co-5%MAH)	7.85×10^4	2.14×10^5	2.74	113.4	-30.2

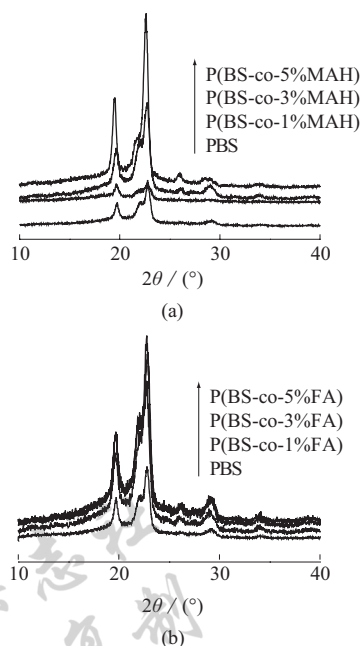
注: 1) M_n 为数均分子质量, M_w 为重均分子质量, T_m 为熔点, T_g 为玻璃化转变温度。

耗一部分水,使化学平衡向着有利于产物的方向移动,利于聚合反应的进行,因此产物的数均分子质量和重均分子质量明显升高。由表1可以看出,当MAH添加量为5%时,数均分子质量达到最大,而FA添加量为5%时数均分子质量最小。

2.2 PBS基共聚物的结晶度

图4为PBS基共聚物的WXR D谱图。由图4可知,MAH和FA的加入没有改变共聚物的结晶构型,但是P(BS-co-FA)与P(BS-co-MAH)的特征衍

射峰与PBS相比均向小角度方向移动,说明两种单体的加入略微改变了共聚物的结晶尺寸,使其变小了。

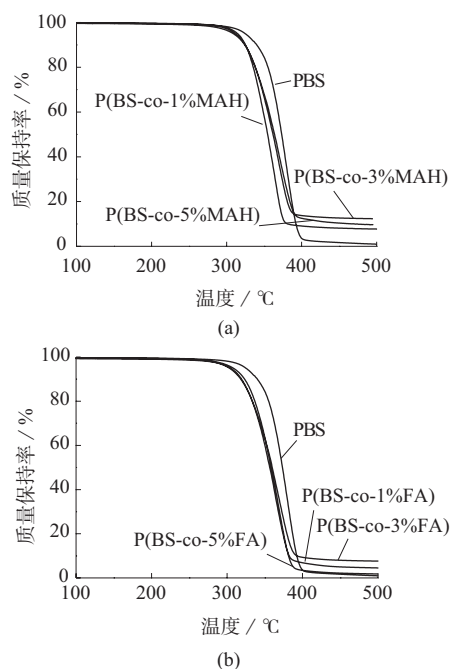


a—P(BS-co-MAH) ; b—P(BS-co-FA)

图4 PBS基共聚物的WXR D谱图

2.3 TG分析

共聚物的TG曲线如图5所示,不同失重率对应的温度列于表2。由图5、表2可以看出,MAH和FA的引入使得共聚物的热稳定性都降低。这是



a—P(BS-co-MAH) ; b—P(BS-co-FA)

图5 PBS基共聚物的TG曲线

表2 PBS及共聚物不同失重率时的分解温度/℃

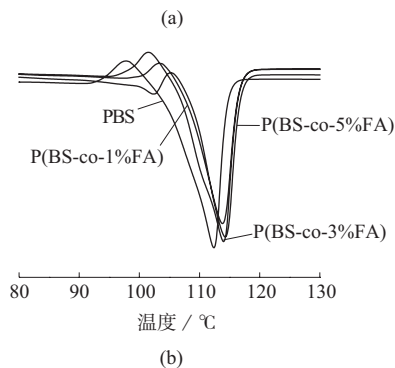
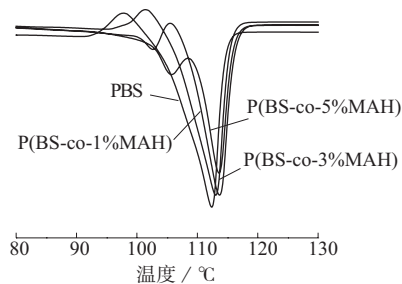
样品	失重 5%	失重 50%
PBS	322	373
P(BS-co-1%FA)	304	357
P(BS-co-3%FA)	303	360
P(BS-co-5%FA)	308	359
P(BS-co-1%MAH)	314	355
P(BS-co-3%MAH)	309	362
P(BS-co-5%MAH)	311	364

由于两种单体均含有双键,其中的 Π 键是由两个 p 轨道从侧面平行交盖而成,容易断裂,因此共聚物的热稳定性变得相对 PBS 较差。

随着 MAH 和 FA 含量的增加,共聚物的热稳定性略有增加。这是由于 FA 和 MAH 添加量小时,共聚物的热稳定性主要是受双键的影响,双键的引入使 PBS 基共聚物的热稳定性降低;当 MAH 和 FA 添加量增大后,共聚物的热稳定性稍有增加。P(BS-co-FA) 与 P(BS-co-MAH) 相比,由于 MAH 是顺式结构,双键裸露在外,在高温低压下容易交联,使共聚物稳定性增强。FA 为反式结构,双键分布于分子内部,双键两边位阻增大,不易形成热稳定性较强的交联结构。因此 P(BS-co-FA) 的热稳定性较低。但两种共聚物的分解温度均在 300℃ 以上,说明 PBS 基共聚物仍具有良好的热稳定性。

2.4 DSC 分析

图6为 PBS 基共聚物的 DSC 曲线。由图6可看出,MAH 和 FA 的引入能提高 PBS 的熔点(T_m)。



a—P(BS-co-MAH); b—P(BS-co-FA)

图6 PBS基共聚物的DSC曲线

与 PBS 相比,共聚物的玻璃化转变温度(T_g)有所下降;两种共聚物的 T_g 非常接近(见表1)。这是由于在共聚物中,与孤立双键相连接的单键会更容易发生旋转,从而使分子链的柔性增加,因此 T_g 降低。MAH 是顺式结构,在制备过程中双键裸露在外,容易打开形成少量交联结构,使分子链的柔性降低,因此 T_g 增大。

2.5 PBS基共聚物的力学性能

表3示出 PBS 及共聚物的拉伸强度和断裂伸长率。从表3可以看出, P(BS-co-MAH) 和 P(BS-co-FA) 的拉伸强度都高于 PBS 的, P(BS-co-MAH) 中只有 MAH 添加量为 1% 时比 PBS 低,两种共聚物的断裂伸长率明显提高。这是由于引入 MAH 和 FA 后,分子主链中含有孤立双键,改变了 PBS 的骨架结构,使得分子链柔性增加,刚性下降,断裂伸长率增大。与 FA 相比, MAH 的加入更大程度上打乱了 PBS 的结构,因此 P(BS-co-MAH) 的拉伸强度比 P(BS-co-FA) 的低,断裂伸长率要高。这也可以通过 P(BS-co-MAH) 和 P(BS-co-FA) 的分子式得到证明。

表3 PBS及共聚物的力学性能

样品	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
PBS	27.77	3.59
P(BS-co-1%FA)	42.21	12.35
P(BS-co-3%FA)	44.27	8.55
P(BS-co-5%FA)	38.75	8.57
P(BS-co-1%MAH)	24.45	13.54
P(BS-co-3%MAH)	34.58	10.44
P(BS-co-5%MAH)	28.86	14.57

3 结论

(1) 在 PBS 分子主链中引入了含有不饱和键的 MAH 和 FA,得到了具有顺、反结构的 PBS 共聚物,所有共聚物都具有较高的分子质量和产率。

(2) 引入 MAH 和 FA 后,所有的 PBS 基共聚物的结晶尺寸变小, T_g 降低,但共聚物的热分解温度都高于 300℃,仍具有良好的热稳定性。

(3) 引入 MAH 和 FA 后, PBS 基共聚物的分子链柔性增大,拉伸强度、断裂伸长率大多高于 PBS,有效改善了共聚物的力学性能。

(4) P(BS-co-MAH) 与 P(BS-co-FA) 相比,两者的 T_m , T_g , 结晶度无太大差异。前者的相对分子质量较高,热性能较好,断裂伸长率大; P(BS-co-FA) 具有较高的拉伸强度。

参考文献

- [1] 郝明凤,刘勇,丁玉梅,等.生物降解高分子材料研究进展[J].工程塑料应用,2012,38(2):78-80.

- Hao Mingfeng, Liu Yong, Ding Yumei, et al. Research status and application process of biodegradable polymer materials[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 38(2):78-80.
- [2] Tserki V, Matzinos P, Pavlidou E, et al. Biodegradable aliphatic polyesters, part I. Properties and biodegradation of poly(butylene succinate-co-butylene adipate)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91:368-376.
- [3] 张爱迪, 丁德润. 生物降解高分子材料研究应用进展[J]. 化工新型材料, 2011, 39(7):17-20.
- Zhang Aidi, Ding Derun. Research status and application process of biodegradable polymer materials [J]. New Chemical Materials, 2011, 39(7):17-20.
- [4] 张敏, 黄继涛, 崔春娜, 等. PBS/PHB 聚酯材料的生物降解性[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 7(26):43-46.
- Zhang Min, Huang Jitao, Cui Chunna, et al. Biodegradability of PBS/PHB blends [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2010, 7(26):43-46.
- [5] 邓铭超, 于九皋. 酶催化脂肪族聚酯的合成[J]. 高分子通报, 2007(3):61-65.
- Deng Mingchao, Yu Jiugao. Enzyme catalyzed synthesis of aliphatic polyesters[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2007(3):61-65.
- [6] Yokohara T, Yamaguchi M. Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS[J]. European Polymer Journal, 2008, 44:677-685.
- [7] You Zhengwei. A functionalizable polyester with free hydroxyl groups and tunable physiochemical and biological properties[J]. Biomaterial, 2010, 12(31):3 129-3 138.
- [8] 张敏, 安莎莎, 宋洁, 等. PBS/天然黄芩色素复合材料的制备与性能研究[J]. 工程塑料应用, 2012, 40(1):16-19.
- Zhang Min, An Shasha, Song Jie, et al. Preparation and properties of PBS/natural scutellaria baicalensis georgi pigments composites [J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(1):16-19.
- [9] 张敏, 赵研, 李莉, 等. 聚丁二酸丁二酯/蒙脱土纳米复合材料改性研究[J]. 工程塑料应用, 2012, 40(8):28-31.
- Zhang Min, Zhao Yan, Li Li, et al. Modification of poly(butylene succinate)/MMT nanocomposites[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(8):28-31.
- [10] 张敏, 来水利, 宋洁, 等. 1,4-环己烷二甲醇对生物降解聚酯 PBS 的共聚改性[J]. 高等学校化学学报, 2008, 29(6):1 243-1 246.
- Zhang Min, Lai Shuili, Song Jie, et al. Copolymerization and modification of biodegradable poly(butylene succinate) by 1, 4-CHDM[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2008, 29(6):1 243-1 246.

易格斯复合型工程塑料轴承亮相上海

2012年11月27~30日,第六届中国国际工程机械、建材机械、工程车辆及设备博览会在上海新国际博览中心成功举办。展会上,来自德国科隆的工程塑料专家易格斯带来了一款新品 iglidur Q2E。

相比其它材料的轴承, iglidur Q2 在恶劣的环境中的强度提高了2~5倍。据悉,这款轴承由硬质塑料外壳与优化工程塑料材料 iglidur Q2 内核组成,结构坚固,能承受极端重压,经测试,该轴承在180 MPa的径向负载下具有很长的使用寿命。一个长度为30 mm,直径为25 mm的复合轴承能够承载13.7 t,这相当于两头成年非洲象。此外,它耐腐蚀、免维护、免润滑,适用于各种应用,尤其是金属加工,能减少停机时间。(慧聪网)

黑河超高分子量聚乙烯管材项目竣工

黑河边境经济合作区二公河俄电加工区超高分子量聚乙烯管材项目一期工程日前竣工,两条生产线试车成功。

超高分子量聚乙烯管材项目是市政府重点招商项目,由黑河毅达庆联科技有限公司投资建设,占地面积17.3万m²,总投资2.1亿元,年生产聚乙烯燃气管材9000 t,聚乙烯燃气管道管件1000 t,超高分子量聚乙烯管材6万t,超高分子量聚乙烯管件1万t。该项目采用与北京化工大学合作研发的专有技术进行生产,生产出的超高分子量聚乙烯管材主要性能指标达到同类先进水平,填补了国内高效连续生产的技术空白,被国家科技部和国家发改委列入《当前优先发展的高

技术产业化重点领域指南》,同时被列为黑龙江省2012年度重点推进项目。项目产品广泛应用于粮食输送、热电厂粉煤灰输送、采矿矿粉输送等固相粉末或固液混合物的高耐磨、耐腐蚀、抗压输送管道领域。

该项目于2010年9月开工,截至目前,已累计完成投资1.94亿元,建设完成五个车间厂房基础工程、两个车间钢结构框架、办公楼主体及两条生产线安装工程,项目一期主体工程具备投产条件,设备安装调试已完成,具备年产1000 t超高分子量聚乙烯管材产能。一期工程达产后,年销售收入3000万元,利润600万元,税金240万元。

据了解,2013年项目将新增两条生产线,产能达到2000 t,到2015年8万t产能全部建成投产。项目全部达产后,预计年可实现销售收入4.6亿元,税金1200万元,安排230人就业。(慧聪网)

陶氏开发出取代钛白粉新技术

大部分传统涂料都将钛白粉作为实现遮盖功能的主要成分。针对近年来钛白粉价格波动较大的市场情况,陶氏化学日前开发出能取代钛白粉的技术或让钛白粉遮盖功能得到加强的技术——EVOQUE 预复合聚合物技术。

该技术有助于改进涂料中钛白粉颗粒的分布状况与光散射效率,提高钛白粉的遮盖力,并将涂料配方中钛白粉用量降低20%,以更少的成本达到同样甚至更好的效果。该技术还同时具备改善涂料耐污性、耐腐蚀性等阻隔性能。

(中化新网)